Über zwei neue Bildungsweisen von Benzenyl-amidothiophenolen und über Nitrirungs-Producte des Benzenyl-amidothiophenols und Benzenyl-β-amido-α-thionaphtols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät der Universität Erlangen

eingereicht

von

Max Huf

aus Stromberg.

BONN, 1890.

Druck von Peter Neusser.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0049

Die sogenannten Anhydroverbindungen der aromatischen orthoamidirten Mercaptane, Derivate des von A. Hantzsch [1]) entdeckten Thiazols C_3H_3NS, haben bereits den Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gebildet. Die ersten Repräsentanten dieser Klasse von Verbindungen hat A. W. Hofmann [2]) dargestellt, indem er Schwefel mit Benzanilid und Acetanilid auf höhere Temperatur erhitzte und so in reichlicher Ausbeute Benzenyl-amidothiophenol und Äthenyl-amidothiophenol erhielt:

$$C_6H_5\,NHCO\,C_6H_5 + S = H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!>C\,C_6H_5$$

$$C_6H_5\,NHCO\,CH_3 + S = H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!>C\,CH_3$$

Seitdem diese ersten Vertreter der Anhydroverbindungen der aromatischen orthoamidirten Mercaptane dargestellt worden sind, wurden noch verschiedene andere Verbindungen dieser Körperklasse sowohl auf dem von A. W. Hofmann zuerst aufgefundenen Wege als auch nach neuen Methoden erhalten. Derselbe Forscher zeigte bald darauf, dass sich diese Verbindungen auch bei der Behandlung von o-Amidomercaptanen mit Säureanhydriden oder Säurechloriden bilden, z. B. [3]):

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}[1]\,NH_2\\[2]\,SH\end{matrix} + CH_3\,COCl = HCl + H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!>C\,CH_3$$

und dass das einfachste Glied dieser Reihe, das Methenyl-amidothiophenol bei der Reduction des Chlorphenylsenföls durch Wasserstoff entstehe [4]):

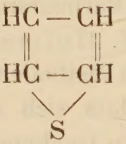
$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!>C\,Cl + 2H = HCl + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!>CH$$

1) A. Hantzsch, Berl. B. 20, 3118; 21, 938 Annal. 249, 1.
2) A. W. Hofmann, B. B. 12, 2360.
3) Derselbe, B. B. 13, 18.
4) Derselbe, B. B, 13, 14.

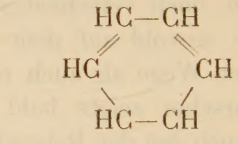
Eine andere Bildungsweise dieser Anhydrobasen entdeckte P. Jacobson[1]). Dieser fand nämlich in dem Einwirkungsprodukt von Anilin auf den polymeren β-Thiobenzaldehyd Klinger's neben Stilben und Thiobenzanilid Benzenyl-amidothiophenol, welches letztere offenbar aus Thiobenzanilid durch Eliminirung von zwei Atomen Wasserstoff entstanden war. Demgemäss gelang es ihm, aus Thiobenzanilid direkt durch Oxydation mit Ferricyankalium zum Benzenyl-amidothiophenol zu kommen:

$$C_6H_5\,CSNH\,C_6H_5 + O = H_2O + C_6H_5\,C\!<\!\overset{N}{\underset{S}{}}\!>\!C_6H_4$$

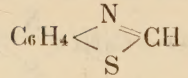
In den letzten Jahren nun erhielten diese wissenschaftlich interessanten Körper auch für die Farbentechnik eine gewisse Bedeutung. A. W. Hofmann[2]) hatte bereits darauf aufmerksam gemacht, dass diese Anhydroverbindungen der orthoamidirten aromatischen Mercaptane ihrer Constitution und ihren Eigenschaften nach zur Chinolingruppe in sehr naher Beziehung stehen, indem sie zu dieser Gruppe dasselbe Verhältniss zeigen, wie das Thiophen zum Benzol. Ein Vergleich der Formeln lässt diese Beziehungen hervortreten:



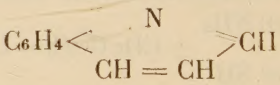
Thiophen



Benzol



Methenyl-amidophenyl-mercaptan



Chinolin

Entsprechend diesen Beziehungen glaubte P. Jacobson[3]) aus den Anhydroverbindungen der orthoamidirten aromatischen Mercaptane mit Phtalsäureanhydrid dem Chinolingelb analoge Farbstoffe erhalten zu können. Es zeigte sich jedoch, dass

1) P. Jacobson, B. B. 19, 1087.
2) A. W. Hofmann, B. B. 20, 2262.
3) P. Jacobson, B. B. 21, 2629.

die nach dieser Reaktion erhaltenen Verbindungen keine Verwandtschaft zur Faser haben.

Auf anderem Wege jedoch wurden Derivate der geschwefelten Anhydrobasen erhalten, welchen in hohem Grade die Fähigkeit zukommt, ungebeizte Baumwolle direkt anzufärben. Aus p-Toluidin wurden beim Erhitzen mit Schwefel auf höhere Temperatur als diejenige ist, bei welcher das von Merz und Weith [1]) dargestellte Thioparatoluidin entsteht, zwei Verbindungen erhalten, von denen besonders die eine, das von A. Green [2]) entdeckte Primulin bei der Diazotirung und Combinirung substantive Baumwollenfarbstoffe liefert.

Der andere aus dem p-Toluidin beim Erhitzen mit Schwefel entstehende Körper wurde zuerst durch das der Firma Dahl u. Co. erteilte deutsche Reichspatent Nr. 35790 [3]) bekannt und später von P. Jacobson [4]), L. Gattermann [5]) und L. Gattermann und W. Pfitzinger [6]) näher untersucht. L. Gattermann und W. Pfitzinger erkannten, dass dieser Körper, das Dehydrothiotoluidin Jacobsen's, nichts anderes ist, als ein Amidosubstitutionsprodukt des Benzenyl-amidothiokresols, dessen Bildung aus Toluidin folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + 4S = 3H_2S + CH_3\,C_6H_3\!<\!\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!>\!C\,C_6H_4\,NH_2$$

Das Primulin würde dann nach der Ansicht dieser Forscher [7]) wahrscheinlich ein höher moleculares Condensationsprodukt des Dehydrothiotoluidins sein.

Dem Dehydrothiotoluidin analoge Verbindungen erhielten R. Anschütz und G. Schultz [8]) aus Amido-m-xylol, Amido-

1) Merz und Weith, B. B. 4, 393.

2) A. Green, Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, 7, 179. Chem. Ztg. Repert. 1888, 145.

3) Friedländer, Fortschr. d. Theerfarbenfabr. 535.

4) P. Jacobson, B. B. 22, 330.

5) L. Gattermann, B. B. 22, 422.

6) L. Gattermann u. W. Pfitzinger, B. B. 22, 1063.

7) Dieselben, B. B. 22, 1063.

8) R. Anschütz u. G. Schultz, B. B. 22, 581.

p-xylol und ψ-Cumidin und Schwefel, von denen besonders eine aus Amido-m-xylol erhaltene Verbindung beim Diazotiren und Combiniren mit einer Sulfosäure des Naphtols einen unter dem Namen „Erika" bekannten, Baumwolle direkt anfärbenden Farbstoff von zarten Rosatönen und grosser Beständigkeit gegen Licht und Säuren liefert.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Anschütz liess ich nun Schwefel auf benzylirte und benzalirte aromatische Basen einwirken und fand in diesen beiden Reaktionen zwei neue und bei einigen Basen sehr ergiebige Methoden zur Darstellung der Anhydroverbindungen der orthoamidirten aromatischen Mercaptane. Die Reaktion verläuft bei Anwendung der benzylirten Basen in der Weise, dass zwei Atome Schwefel bei höherer Temperatur mit vier Atomen Wasserstoff austreten als Schwefelwasserstoff und der Schwefel mit dem Benzolring der aromatischen Base und dem Methenylkohlenstoff des Benzylrestes in Bindung tritt:

$$C_6H_5\,NHCH_2\,C_6H_5 + 3S = 2H_2S + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!>\!C\,C_6H_5$$

Dagegen tritt bei den Benzalverbindungen nur ein Atom Schwefel mit zwei Atomen Wasserstoff aus als Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5\,N = CH\,C_6H_5 + 2S = H_2S + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!>\!C\,C_6H_5$$

Der Gedanke lag angesichts dieser beiden Bildungsweisen der Thioanhydrobasen nahe, dass bei der Einwirkung von Schwefel auf Benzylverbindungen der aromatischen Basen zuerst durch Eliminirung von zwei Atomen Wasserstoff die benzalirten Basen gebildet würden und dass aus diesen dann durch weitere Einwirkung von Schwefel die Anhydrobasen entständen. In der That liessen sich bei der Einwirkung von Schwefel auf die benzylirten Basen deutlich zwei Phasen der Reaktion beobachten. Wenn man nämlich Benzylanilin mit drei Atomen Schwefel auf 180° erhitzt, so beginnt eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung. Nach einiger Zeit lässt dieselbe nach und es ergibt sich dann aus dem Gewichtsverlust des Reaktionsgefässes mit Inhalt, dass genau ein

Molecül Schwefelwasserstoff ausgetreten ist. Es könnte sich also dann nach der Gleichung:

$$C_6H_5\,NHCH_2\,C_6H_5 + S = C_6H_5\,N = CH\,C_6H_5 + H_2S$$

Benzalanilin gebildet haben. Erst bei Erhitzen auf eine Temperatur über 200° tritt eine erneute Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Mehrfache Versuche durch Erhitzen von Benzylanilin mit Schwefel auf 180° Benzalanilin zu erhalten, führten jedoch nicht zum Ziel. Es spricht auch der Umstand, dass man bei der Einwirkung von Schwefel auf die benzalirten Basen geringere Ausbeuten an Anhydrobasen erhält als aus Benzylverbindungen, gegen die Vermutung, dass sich beim Erhitzen von Schwefel und Benzylverbindungen zuerst Benzalverbindungen bilden.

Der Einwirkung von Schwefel wurden nun die Benzyl- und Benzalverbindungen von Anilin, p-Toluidin, m-Xylidin und β-Naphtylamin unterworfen. Reichliche Ausbeute an den Thioanhydrobasen lieferten nur die Benzyl- und Benzalverbindungen von Anilin und β-Naphtylamin, geringere dagegen die entsprechenden Verbindungen von p-Toluidin und m-Xylidin. Bei letzteren Verbindungen werden bei der hohen Reaktionstemperatur die Methylgruppen offenbar vom Schwefel angegriffen, wie sich aus der Bildung von Dehydrothiotoluidin und Primulin aus p-Toluidin und Schwefel zeigt. Jedoch konnten aus den Reaktionsprodukten von Schwefel auf die Benzyl- und Benzalverbindungen von p-Toluidin und m-Xylidin keine andere Verbindungen als die entsprechenden Anhydrobasen isolirt werden.

Im Anschluss an die neuen Bildungsweisen von Anhydrobasen der orthoamidirten aromatischen Mercaptane wurde auch die Nitrirung und Amidirung des Benzenylamidothiophenols und des Benzenyl-β-amidothionaphtols untersucht.

Die einzelnen Versuche sollen nun in folgender Ordnung beschrieben werden:

I. Benzenylamidothiophenol.

1) Darstellung aus Benzylanilin.
2) Darstellung aus Benzalanilin.
3) Nitrirung und Amidirung.

II. Benzenyl-p-amidothiokresol.

1) Darstellung aus Benzyl-p-toluidin.
2) Darstellung aus Benzal-p-toluidin.

III. Benzenyl-m-amidothioxylenol.

1) Darstellung aus Benzyl-m-xylidin.
2) Darstellung aus Benzal-m-xylidin.

IV. Benzenyl-β-amidothionaphtol.

1) Darstellung aus Benzyl-β-naphtylamin.
2) Darstellung aus Benzal-β-naphtylamin.
3) Nitrirung.
4) Amidirung.

I. Benzenyl-amidothiophenol.

1) Darstellung aus Benzylanilin.

Zur Darstellung von Benzenyl-amidothiophenol aus Benzylanilin erhitzt man ein Molecül Benzylanilin (100 gr) mit der berechneten Menge Schwefel (drei Atomen = 53 gr) im Paraffinbade. Bei einer Badtemperatur von 180° beginnt die Schwefelwasserstoffentwicklung. Man hält so lange die Badtemperatur zwischen 180° und 200°, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung nachlässt und erhitzt dann höher bis 240°. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, entspricht der Gewichtsverlust des Reaktionsgefässes mit Inhalt dem Austritt von zwei Molecülen Schwefelwasserstoff. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer roten krystallinischen Masse, welche deutlich den auch von A. W. Hofmann[1]) beobachteten Geruch nach Geranien wahrnehmen lässt. Zur Reinigung des Produktes können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Entweder man destillirt das Reaktionsprodukt unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum. Unter einem Druck von 12 mm destillirt das Benzenyl-amidothiophenol bei 260 bis 270° im Graphitbade als fast farblose Flüssigkeit, welche in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Ein geringer Rest des Reaktionsproduktes zersetzt sich jedoch auch bei der Destillation unter vermindertem Druck, wobei durch das

1) A. W. Hofmann, B. B. 12, 2360.

plötzliche Aufschäumen desselben leicht das Destillat wieder verunreinigt wird. Dasselbe lässt sich jedoch auch dann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten. Man kann auch das Reaktionsprodukt von Schwefel und Benzylanilin mit concentrirter Salzsäure auskochen und aus der Lösung desselben in der Salzsäure dasselbe mit Wasser als schwach gelb gefärbte Krystalle fällen. Dieselben werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie als lange weisse Nadeln erscheinen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt zeigte den von A. W. Hofmann beobachteten Schmelzpunkt von 114°.

Eine nach der Hofmann'schen[1]) Methode ausgeführte Spaltung mit Ätzkali zeigte, dass wirklich Benzenyl-amidothiophenol vorlag. 5 gr des aus Benzylanilin und Schwefel erhaltenen Produktes wurden zu 12 gr in einem Reagenzrohr geschmolzenen Ätzkali gegeben und dieses kurze Zeit im Schmelzen erhalten. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Es fiel ein krystallinischer Körper aus, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Wasser sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als Benzoësäure erwies. Aus dem Filtrat, welches das salzsaure Amidophenylmerkaptan enthalten musste, wurde dasselbe nicht abgeschieden, sondern durch Zusatz von Eisenchlorid in sein Oxydationsprodukt, das entsprechende Disulfid, verwandelt. Dasselbe schied sich alsbald als salzsaures Salz ab; aus dem Salze wurde mit Ammoniak das freie Diamidodiphenyldisulfid vom Schmelzpunkt 91—93° erhalten.

Um festzustellen, ob sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Benzylanilin zunächst Benzalanilin bilde, wurde ein Molecül Benzylanilin mit einem Atom Schwefel auf 180—200° erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung nachliess. Das Reaktionsprodukt wurde mit heissem Alkohol behandelt, in welchem es sich fast vollständig löste. Da aus dem Alkohol nach längerem Stehen sich kein fester Körper abschied, wurde der Alkohol verdunstet und der Rückstand,

1) A. W. Hofmann, B. B. 12, 2360.

ein zähflüssiges rotes Öl, der Destillation im Vacuum unterworfen. Beim Siedepunkt des Benzalanilins ging nichts über, ebensowenig bei einer Steigerung der Badtemperatur bis auf 260 °. Benzalanilin dürfte sich also wohl nicht gebildet haben.

2) Darstellung von Benzenyl-amidothiophenol aus Benzalanilin.

Während die Ausbeute an Benzenyl-amidothiophenol aus Benzylanilin etwa 80 pct der theoretischen beträgt, erhält man aus Benzalanilin nur 60 pct der theoretischen Menge Benzenyl-amidothiophenol. Zur Gewinnung desselben erhitzt man ein Molecül Benzalanilin (50 gr.) mit zwei Atomen Schwefel (18 gr) im Paraffinbade. Erst bei einer Badtemperatur von 220 ° beginnt die Schwefelwasserstoffentwicklung; man erhält die Temperatur des Bades so lange auf 220—240 °, bis die Gasentwicklung beendet ist. Der Gewichtsverlust des Reaktionsgefässes mit Inhalt entspricht dann dem Verlust von einem Molecül Schwefelwasserstoff. Die Schmelze wird nach demselben Verfahren gereinigt, wie die aus Benzylanilin und Schwefel erhaltene. Eine Vergleichung des nach dieser Methode erhaltenen Produktes ergab die Identität mit dem aus Benzylanilin erhaltenen Benzenyl-amidothiophenol.

3) Nitrirung und Amidirung des Benzenyl-amidothiophenols.

Ein Mononitro-benzenyl-amidothiophenol ist bereits von A. W. Hofmann [1]) beschrieben worden; er hatte dasselbe bei der Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzenyl-amidothiophenol erhalten. Bei stärkerer Einwirkung von Salpeterschwefelsäure entsteht ein Dinitro-benzenyl-amidothiophenol, welches bei der Reduction zwei isomere Diamido-benzenyl-amidothiophenole liefert. Dasselbe scheint also eine moleculare Verbindung zweier isomerer Dinitro-benzenyl-amidothiophenole zu sein, zumal da der Körper äusserlich ein einheitliches Aussehen besitzt und einen constanten Schmelzpunkt zeigt.

---

1) A. W. Hofmann, B. B. 13, 1223.

Darstellung von Dinitro-benzenyl-amidothiophenol.

Als die beste Darstellungsmethode des Dinitro-benzenyl-amidothiophenols ergab sich folgende: 10 gr Benzenylamidothiophenol werden nach und nach in ein Gemisch von 12 gr rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,522) und 150 gr concentrirte Schwefelsäure unter stetem Umschütteln gegeben. Nachdem die ganze Menge von Benzenyl-amidothiophenol eingetragen ist, wird noch etwa vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit wird nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Darauf wird der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand aus einem heissen Gemisch von Nitrobenzol und Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich der Nitrokörper in farblosen Nadeln aus; der Schmelzpunkt derselben liegt bei 220 °. Der Körper ist in Alkohol und Äther fast unlöslich, wenig löslich in kaltem Eisessig, leichter in heissem, sehr leicht in Nitrobenzol. Die Analysen ergaben die empirische Zusammensetzung eines Dinitro-benzenyl-amidothiophenols:

1) 0,2439 gr Substanz gaben 0,4648 CO_2 und 0,0582 H_2O.
2) 0,3240 gr Substanz gaben 42,2 cbcm Stickstoff unter 764 mm bei 26 °.
3) 0,3201 gr Substanz gaben 40,0 cbcm Stickstoff unter 764 mm bei 27 °.

Berechnet		Gefunden		
$C_{13}H_7N_3SO_4$		1.	2.	3.
C_{13}	51,83	51,97	—	—
H_7	2,32	2,65	—	—
N_3	13,95	—	14,53	13,89
S	10,63	—	—	—
O_4	21,26	—	—	—
	99,99			

Reduction des Dinitro-benzenyl-amidothiophenols.

Das Dinitro-benzenyl-amidothiophenol lieferte bei der Reduction zwei isomere Diamido-benzenyl-amidothiophenole, von denen ich die höher schmelzende als α-Base, die niedriger schmelzende als β-Base bezeichne. Zu ihrer Darstellung wurde folgender Weg eingeschlagen: 10 gr Dinitrobenzenyl-amidothiophenol wurden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt; dazu wurde nach und nach die berechnete Menge Zinnchlorür (45 gr) in Eisessig und concentrirter Salzsäure gelöst gegeben. Das Zinndoppelsalz der beiden Basen scheidet sich während des Eintragens schon krystallinisch aus. Nach etwa einstündigem Erwärmen wurde erkalten gelassen, wobei sich die gesammte Menge der Zinndoppelsalze der Chlorhydrate der beiden Basen ausscheidet. Nach dem Abfiltriren wurden die Salze in viel Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt, und die zinnfreie Lösung im Vacuum concentrirt. Darauf wurden die beiden Basen mit Sodalösung gefällt. Zur Trennung der beiden Basen benutzt man am besten das verschiedene Verhalten derselben gegen Benzol. Man kocht die trockenen Basen mit Benzol aus. In der Lösung befindet sich dann die β-Base.

Der im Benzol unlösliche Teil, welcher aus der α Base besteht, wurde in heissem verdünntem Alkohol gelöst, beim Erkalten krystallisirt daraus die α-Base in weissen Nadeln, welche bei 235—236° schmelzen. Dieselben gaben bei der Analyse auf die Formel $C_{13}H_{11}N_3S$ stimmende Zahlen:

1) 0,1371 gr Substanz gaben 0,3236 CO_2 und 0,0594 H_2O.
2) 0,2866 gr Substanz gaben 43,5 cbcm Stickstoff unter 763 mm bei 19°.

	Berechnet	Gefunden	
	$C_{13}H_{11}N_3S$	1.	2.
C	64,73	64,38	—
H	4,56	4,81	—
N	17,43	—	17,26
S	13,28	—	—
	100,00		

Das α-Diamido-benzenyl-amidothiophenol bildet ein auch in heissem Wasser unlösliches Sulfat. Das salzsaure Salz ist in Wasser löslich. Die alkoholische Lösung der Base zeigt blaue Fluorescenz.

Die β-Base wird aus ihrer Lösung in Benzol durch Petroläther grösstenteils als ein weisser krystallinischer Niederschlag gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bestand sie ebenfalls aus weissen Nadeln; der Schmelzpunkt derselben liegt bei 208 °. Die Analyse ergab die empirische Zusammensetzung eines Diamido-benzenyl-amidothiophenols. $C_{13}H_7NS(NH_2)_2$.

0,1560 gr Substanz gaben 0,3734 CO_2 und 0,0569 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
	$C_{13}H_{11}N_3S$	—
C	64,73	64,97
H	4,56	4,75

Die β-Base unterscheidet sich von der α-Base durch ihre grössere Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; ihr Sulfat ist sehr schwer in Wasser löslich, jedoch nicht unlöslich; in Salzsäure löst sie sich leicht. Die alkoholische Lösung der β-Base zeigt ebenfalls blaue Fluorescenz.

Beide Basen geben beim Diazotiren und Combiniren mit den Sulfosäuren der Naphtole rote die Baumwolle im alkalischen Bade anfärbende Farbstoffe.

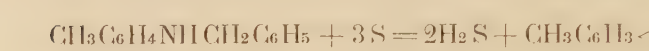
II. Benzenyl-p-m-amidothiokresol.

Das Benzenyl-p-m-amidothiokresol ist bis jetzt von Hess [1]) und von L. Gattermann und W. Pfitzinger [2]) dargestellt worden. Ersterer gewann es aus p-m-Amidothiokresol und Benzoylchlorid, während letztere es nach der Methode von P. Jacobson aus p-Thiobenztoluid durch Oxydation mit Blutlaugensalz und aus seinem Amidosubstitutionsprodukt, dem Dehydrothiotoluidin, durch Diazotiren in siedender alkoholischer Lösung erhielten.

1) Hess, B. B. 14, 493.
2) W. Pfitzinger und L. Gattermann, B. B. 22, 1064.

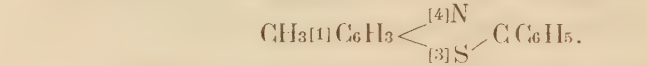
1) Darstellung von Benzenyl-amidothiokresol aus Benzyl-p-toluidin.

Zur Darstellung von Benzenyl-p-m-amidothiokresol aus Benzyl-p-toluidin werden gemäss der Gleichung:



$$CH_3C_6H_4NHCH_2C_6H_5 + 3S = 2H_2S + CH_3C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \diagup \end{matrix} CC_6H_5$$

Benzyl-p-toluidin Schwefel im Verhältniss von einem Molecül zu drei Atomen (30 gr + 15 gr) im Paraffinbade erhitzt. Schon bei einer Badtemperatur von 170° beginnt die Schwefelwasserstoffentwicklung; man steigert allmählich die Temperatur bis 210°. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, hat das Reaktionsgefäss mit Inhalt eine Gewichtsabnahme erfahren, die zwei Molecülen Schwefelwasserstoff entspricht. Die dunkelbraun gefärbte Schmelze wurde mit heisser concentrirter Salzsäure ausgezogen; die Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser beim Erkalten zu einem weissen Krystallbrei. Durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol wurde der Körper in farblosen Nadeln erhalten, welchen der von Hess[1]) beobachtete Schmelzpunkt von 125° zukommt. Eine Verbrennung ergab die empirische Zusammensetzung des Benzenyl-amidothiokresols.



$$CH_3{}^{[1]}C_6H_3 \begin{matrix} \diagup {}^{[4]}N \\ \diagdown {}^{[3]}S \diagup \end{matrix} CC_6H_5.$$

0,2201 gr Substanz gaben 0,6038 CO_2 und 0,0985 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
	$C_{14}H_{11}NS$	—
C	74,67	74,83
H	4,89	4,97

Die Ausbeute an Benzenyl-p-m-amidothiokresol beträgt bei der Darstellung aus Benzyl-p-toluidin etwa 25 pct der Theorie.

Darstellung von Benzenyl-p-m-amidothiokresol aus Benzal-p-toluidin.

Bei der Gewinnung von Benzenyl-p-m-amidothiokresol aus Benzal-p-toluidin erwies es sich als zweckmässig weniger als die nach der Gleichung:

---

1) Hess, B. B. 14, 493.

$$CH_3C_6H_4NCHC_6H_5 + 2\,S = H_2S + CH_3C_6H_3\!<\!\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!>\!CC_6H_5$$

berechnete Menge Schwefel in Anwendung zu bringen. Es wurde ein Molecül Benzal-p-toluidin (20 gr) mit dreiviertel der berechneten Menge Schwefel (5 gr) im Paraffinbade erhitzt. Erst bei einer Badtemperatur von 230° beginnt die Entwicklung von Schwefelwasserstoff; nachdem dieselbe beendet ist, wird erkalten gelassen, und die Schmelze wie die aus Benzyl-p-toluidin erhaltene behandelt. Das erhaltene Produkt erwies sich als vollkommen identisch in seinen Eigenschaften mit dem Benzenyl-p-m-amidothiokresol. Die Ausbeute betrug nur noch etwa 15 pct der Theorie.

III. Benzenyl-m-p-m-amidothioxylenol.

Das Benzenyl-m-p-m-amidothioxylenol ist von E. Gudeman[1]) durch Oxydation von Thiobenz-m-xylid mit Ferricyankalium dargestellt worden. Derselbe beschreibt es als ein farbloses Öl, welches nicht erstarrte. Ich habe sowohl aus Benzyl-m-xylidin wie aus Benzal-m-xylidin durch Erhitzen mit Schwefel krystallisirte Körper erhalten, welche identisch waren und die empirische Zusammensetzung des Benzenyl-amidothioxylenols hatte. Bei der geringen Ausbeute aber, die nach beiden Methoden nur erzielt werden konnte, wurde der erhaltene Körper in Bezug auf seine Constitution nicht näher untersucht. Die Analogie seiner Darstellung mit derjenigen des Benzenyl-amidothiophenols und Benzenyl-p-m-amidothiokresols spricht dafür, dass er die Constitution des Benzenyl-amidothioxylenols besass.

1) Einwirkung von Schwefel auf Benzyl-m-xylidin.

Es wurden nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\[3]\,CH_3\\[4]\,NHCH_2C_6H_5\end{cases} + 3S = 2H_2S + C_6H_2\begin{cases}[1]\,CH_3\\[3]\,CH_3\\[4]\,N\\[5]\,S\end{cases}\!>\!CC_6H_5$$

30 gr Benzyl-m-xylidin mit 14 gr Schwefel im Paraffinbade erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 200° beginnt die

1) E. Gudeman, B. B. 21, 2549.

Schwefelwasserstoffentwicklung, welche bei einer Temperatur von 200–210° lebhaft fortdauert. Nachdem dieselbe beendet ist, wurde erkalten gelassen und die Schmelze mit concentrirter Salzsäure ausgekocht. Aus der Lösung fiel auf Zusatz von Wasser ein braunes Öl; dasselbe wurde mit Äther extrahirt; nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben schwach braungefärbte Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nur noch ganz schwach gelb gefärbt waren. Dieselben zeigten einen constanten Schmelzpunkt von 90°. Die Ausbeute betrug etwa 2 pct der Theorie. Den Analysen zufolge besitzt der Körper die empirische Zusammensetzung des Benzenyl-amidothioxylenols.

1) 0,1119 gr Substanz gaben 0,3098 CO_2 und 0,0552 H_2O.
2) 0,3284 gr Substanz gaben 17 cbcm Stickstoff unter 759,5 mm Druck bei 18,5° C.

Berechnet		Gefunden	
$C_{15}H_{13}NS$		1.	2.
C	75,31	75,50	—
H	5,44	5,48	—
N	5,86	—	5,96
S	13,39	—	—
	100,00		

2) Einwirkung von Schwefel auf Benzal-m-xylidin.

20 gr Benzal-m-xylidin wurden mit dreiviertel der nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\[3]\,CH_3\\[4]\,NCHC_6H_5\end{cases} + 2S = H_2S + C_6H_2\begin{cases}[1]\,CH_3\\[3]\,CH_3\\[4]\,N\\[5]\,S\end{cases}\!\!>CC_6H_5$$

berechneten Menge Schwefel (4,5 gr) im Paraffinbade erhitzt. Die Reaktion verläuft bei einer Badtemperatur von 220–230°. Nach Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung wurde die erkaltete Schmelze mit concentrirter Salzsäure ausgekocht. Auf Zusatz von Wasser zu der Lösung fielen Krystalle aus, die jedoch mit harzigen Produkten durchsetzt waren. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

gelang es, einen Körper zu erhalten, der wie das aus Benzyl-m-xylidin erhaltene Produkt bei 90° schmolz und dem äusseren Aussehen nach mit demselben identisch war. Es wurden nur etwa 0,3 gr aus 20 gr Benzal-m-xylidin an reiner Substanz gewonnen.

IV. Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

Das Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol ist von A. W. Hofmann[1]) aus der Benzoylverbindung des β-Naphtylamins zuerst dargestellt worden. Nach den beiden neuen Bildungsweisen der Anhydroverbindungen der aromatischen orthoamidirten Mercaptane wurde dasselbe ebenfalls erhalten und zwar in sehr zufrieden stellender Ausbeute.

1) Darstellung von Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol aus Benzyl-β-naphtylamin.

Schwefel und Benzyl-β-naphtylamin reagiren schon bei erheblich niedrigerer Temperatur mit einander als Schwefel und Benzylanilin. Schon bei einer Temperatur von 155° tritt eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Zur Darstellung des Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol verfährt man folgendermaassen. Man erhitzt 100 gr Benzyl-β-naphtylamin (1 Molecül) mit der nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7\,NHCH_2\,C_6H_5 + 3S = 2H_2S + C_{10}H_7 < \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} > C\,C_6H_5$$

berechneten Menge Schwefel (41,5 gr) auf eine Temperatur von 160—180° im Paraffinbade. Nach einiger Zeit lässt die Gasentwicklung nach und aus dem Gewichtsverlust des Reaktionsgefässes mit Inhalt lässt sich dann erkennen, dass ein Molecül Schwefelwasserstoff ausgetreten ist. Erst beim Erhitzen auf 200—220° entweicht ein zweites Molecül Schwefelwasserstoff. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die beim Erkalten zu einer dunkelbraun gefärbten krystallinischen Masse erstarrende Schmelze mit verdünntem Alkohol ausgekocht; aus der Lösung schiessen beim Erkalten warzenförmig

1) A. W. Hofmann, B. B. 20, 1803.

gruppirte weisse Kystalle an, welche nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein sind und den von A. W. Hofmann[1]) beobachteten Schmelzpunkt von 107° zeigen. In seinem Verhalten gegen Lösungsmittel zeigte sich das aus Benzyl-β-naphtylamin und Schwefel erhaltene Produkt ebenfalls mit dem Hofmann'schen Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol identisch. Zudem ergaben zwei Analysen, dass das Produkt die erwartete empirische Zusammensetzung hatte.

1) 0,1504 gr Substanz gaben 0,4318 CO_2 und 0,0628 H_2O.

2) 0,1212 gr Substanz gaben 6 cbcm Stickstoff unter 751 mm Druck bei 13° C.

Berechnet		Gefunden	
$C_{17}H_{11}NS$		1.	2.
C	78,16	78,29	—
H	4,21	4,63	—
N	5,36	—	5,76
S	12,26	—	—
	99,99		

2) Darstellung von Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol aus Benzal-β-naphtylamin.

100 gr Benzal-β-naphtylamin werden gemäss der Gleichung:

$$C_{10}H_7NCHC_6H_5 + 2S = H_2S + C_{10}H_6 < \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} > CC_6H_5$$

mit 28 gr Schwefel auf 210--230° im Paraffinbade erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung, wird die Schmelze in derselben Weise behandelt, wie die aus Benzyl-β-naphtylamin und Schwefel erhaltene. Das gereinigte Produkt war mit dem aus Benzyl-β-naphtylamin dargestellten Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol vollkommen identisch.

3) Nitrirung des Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

Nitrosubstitutionsprodukte des Benzyl-β-amido-α-thionaphtols sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die

1) A. W. Hofmann, B. B. 20, 1803.

Anhydrobase habe ich unter den verschieden gewählten Reaktionsbedingungen drei verschiedene Substitutionsprodukte erhalten. Dabei ergab sich, dass bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die trockene Base die Salpetersäure nicht allein substituirt, sondern das Schwefelatom gleichzeitig oxydirt. Es entstanden also Sulfoxyde, deren Bildung auch A. Bernthsen[1]) bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Thiodiphenylamin bereits beobachtet hat. Dagegen wirkte die Salpetersäure in Eisessiglösung auf die Thiobase nur substituirend ein. Isolirt wurden folgende drei Verbindungen:

a) Mononitro-benzenyl-β-amido-α-thionaphtol; Schmelzpunkt 178°.

b) Mononitro-benzenyl-β-amidonaphtyl-α-sulfoxyd; Schmelzpunkt 221°.

c) Dinitro-benzenyl-β-amidonaphtyl-α-sulfoxyd; Schmelzpunkt 267°.

a) Mononitro-benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

In ein Gemisch der doppelten der für eine Nitrogruppe berechneten Menge rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und der zehnfachen Menge Eisessig, welches man auf dem Wasserbade etwas erwärmt hat, trägt man nach und nach die entsprechende Menge der gepulverten Thiobase unter lebhaftem Umschütteln ein. Die Base geht vollständig in Lösung.

Nachdem die ganze Menge derselben eingetragen ist, wird noch eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit zu einem Brei von gelbgefärbten Krystallen erstarrt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Reaktionsprodukt aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so den Nitrokörper in schönen gelben Nadeln, welche bei 178° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol, Äther und kaltem Eisessig wenig löslich, leicht in heissem Eisessig und in Nitrobenzol. Die Analysen ergaben die empirische Zusammen-

1) A. Bernthsen, Ann. 230, 117; B. B. 17, 612.

setzung eines Mononitro-benzenyl-β-amido-α-thionaphtols. $C_{17}H_{10}NSNO_2$.

1) 0,1684 gr Substanz gaben 0,4097 CO_2 und 0,0556 H_2O.
2) 0,1594 gr Substanz gaben 0,3877 CO_2 und 0,0502 H_2O.
3) 0,3284 gr Substanz gaben 26,5 cbcm Stickstoff unter 763 mm Druck bei 18° C.
4) 0,3645 gr Substanz gaben nach Carius 0,2788 gr $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden			
	$C_7H_{10}SN_2O_2$	1.	2.	3.	4.
C	66,66	66,35	66,34	—	—
H	3,27	3,68	3,44	—	—
S	10,46	—	—	—	10,51
N	9,15	—	—	9,35	—
O	10,46	—	—	—	—
	100,00				

b) Mononitro-benzenyl-β-amidonaphtyl-α-sulfoxyd.

Man trägt die feingepulverte Thiobase in die sechsfache Menge rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) nach und nach ein, indem man das Reaktionsgefäss lebhaft schüttelt und mit Wasser kühlt. Das Benzenyl-amidothionaphtol löst sich in der Salpetersäure, wobei dieselbe dunkelrot gefärbt wird. Gegen Ende der Operation scheidet sich eine geringe Menge des gebildeten Nitrokörpers aus. Nachdem die gesammte Menge der Base eingetragen ist, lässt man noch eine halbe Stunde stehen und giesst dann die Flüssigkeit in viel Wasser, wodurch ein hellgelb gefärbter Körper gefällt wird. Nach dem Abfiltriren und Waschen desselben mit Wasser, wird mit verdünntem Alkohol ausgekocht und der Rückstand in einem Gemisch von Nitrobenzol und Alkohol in der Wärme gelöst; beim Erkalten scheidet sich der Nitrokörper in hellgelbgefärbten Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 221°, sind in Alkohol und Äther fast unlöslich, ziemlich leicht in heissem Eisessig, sehr leicht löslich in Nitrobenzol. Die Analysen führten zu der Zusammensetzung eines Mononitro-benzenyl-amidonaphtylsulfoxyd $C_{17}H_{10}NSONO_2$.

1) 0,1678 gr Substanz gaben 0,3873 CO_2 und 0,0488 H_2O.
2) 0,2022 gr Substanz gaben 0,4722 CO_2 und 0,0522 H_2O.
3) 0,1637 gr Substanz gaben 12,5 cbm Stickstoff unter 763 mm Druck bei 19° C.
4) 0,2222 gr Substanz gaben nach Carius 0,1695 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden			
	$C_{17}H_{10}N_2SO_3$	1.	2.	3.	4.
C	63,35	62,95	63,69	—	—
H	3,11	3,39	2,87	—	—
N	8,69	—	—	8,81	—
S	9,94	—	—	—	10,42
O	14,91	—	—	—	—
	100,00				

c) Dinitro-benzenyl-β-amidonaphtyl-α-sulfoxyd.

Feingepulvertes Benzenyl-amidothionaphtol wird ziemlich rasch in die zehnfache Menge rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei sehr stark. Nachdem das Eintragen beendet ist, lässt man einige Zeit stehen und führt dann die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Die erkaltete Reaktionsflüssigkeit wird in viel Wasser gegossen; der gelbgefärbte Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand wird in einem heissen Gemisch von Nitrobenzol und Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich daraus der Nitrokörper in schwach gelb gefärbten feinen Nadeln ab. Dieselben schmelzen bei 267°, sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich; dagegen leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin. Den Analysen zufolge ist der Körper ein Dinitro-benzenyl-amidonaphtylsulfoxyd $C_{17}H_9NSO(NO_2)_2$.

1) 0,2298 gr Substanz gaben 0,4672 CO_2 und 0,0510 H_2O.
2) 0,2150 gr Substanz gaben 0,4368 CO_2 und 0,0493 H_2O.
3) 0,2853 gr Substanz gaben 28,4 cbcm Stickstoff unter 763 mm Druck bei 18° C.
4) 0,3894 gr Substanz gaben nach Carius 0,2498 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden			
	$C_{17}H_9N_3SO_5$	1.	2.	3.	4.
C	55,58	55,46	55,41	—	—
H	2,45	2,59	2,55	—	—
N	11,44	—	—	11,54	—
S	8,72	—	—	—	8,83
O	21,79	—	—	—	—
	99,98				

4) Reduktion der Nitrosubstitutionsprodukte des Benzenyl-β-amido-α-thionaphtols.

Durch Reduction mit Wasserstoff gingen die drei Nitrosubstitutionsprodukte des Benzenyl-amidothionaphtols glatt in die entsprechenden Amidoverbindungen über. In den beiden Sulfoxyden wird dabei unter der Einwirkung des Wasserstoffs das mit dem Schwefel verbundene Sauerstoffatom eliminirt. Aus Mononitro-benzenyl-amidothionaphtol und Mononitro-benzenyl-amidonaphtylsulfoxyd wurden zwei verschiedene Amidokörper erhalten, von denen ich die aus letzterem dargestellte Amidobase als „Iso" verbindung bezeichne. Sämmtliche drei Amidoverbindungen geben bei der Diazotirung und Combinirung mit Naphtolsulfosäuren Farbstoffe, welche Baumwolle im alkalischen Bade direkt färben.

a. Monoamido-benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

Zur Reduction des Mononitro-benzenyl-amidothionaphtol wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Zu einer mit wenig Zinnfolie versetzten Lösung von der berechneten Menge Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade die mit etwas Salzsäure angerührte Nitroverbindung nach und nach gegeben. Darauf wurde die Reduction durch weiteres Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Ein Zinndoppelsalz der Base scheidet sich schon in der Wärme aus. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, das Zinndoppelsalz von dem ungelöst gebliebenen Zinn durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser befreit; das Doppelsalz mit überschüssiger Kalilauge zersetzt und die abgeschiedene Base aus Alkohol umkrystallisirt. Sie wurde daraus in

feinen Nadeln erhalten, die schwach gelb gefärbt waren und bei 199° nach vorheriger Schwarzfärbung schmolzen. Die Base ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, fast unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. Ihre alkoholische Lösung zeigt stark grüne Fluorescenz. Die Analysen bestätigten, dass hier ein Mono-amido-benzenyl-amidothionaphtol vorlag.

1) 0,'460 gr Substanz gaben 0,3962 CO_2 und 0,0576 H_2O.
2) 0,1206 gr Substang gaben 0,3266 CO_2 und 0,0495 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
	$C_{17}H_{12}N_2S$	1.	2.
C	73,91	73,84	73,87
H	4,35	4,38	4,39

Acetylamido-benzenyl-βamido-α-thionaphtol.

Die Acetylverbindung von Amido-benzenyl-amidothionaphtol wurde durch kurzes Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid dargestellt. Dieselbe wurde aus Alkohol als ein weisses krystallinisches Pulver erhalten und schmolz bei 262°.

0,1191 gr Substanz gaben 0,3405 CO_2 und 0,0483 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
	$C_{19}H_{14}N_2SO$	—
C	71,70	71,48
H	4,40	4,51

b. Isomonoamido-benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

Das Mononitro-benzenyl-amidonaphtylsulfoxyd wurde nach dem bei der Reduction des Mononitro-benzenyl-amidothionaphtols angegebenen Verfahren reducirt. Auch hier fällt aus der Reaktionsflüssigkeit ein Zinndoppelsatz aus; dieses wurde durch überschüssige Kalilauge zersetzt, wobei sich die Base in hellgrauen Krystallflocken abscheidet. Aus stark verdünntem Alkohol erhält man dieselbe in etwas grau gefärbten kleinen Nadeln, welche bei 142° schmelzen. Die alkoholische Lösung der Base fluorescirt schwach grün. In Salzsäure ist sie sehr schwer löslich; das salzsaure Salz wird durch Wasser

zersetzt. Nach den bei den Analysen gefundenen Zahlen hatte die Base die empirische Zusammensetzung eines Monoamidobenzenylamidothionaphtols. $C_{17}H_{10}NSNH_2$.

1) 0,1468 gr Substanz gaben 0,3974 CO_2 und 0,0621 H_2O.
2) 0,1169 gr Substanz gaben 0,3167 CO_2 und 0,0503 H_2O.
3) 0,2602 gr Substanz gaben nach Carius 0,2248 $BaSO_4$.

Berechnet		Gefunden	
$C_{17}H_{12}N_2S$	1.	2.	3.
C 73,91	73,84	73,88	—
H 4,35	4,70	4,78	—
S 11,59	—	—	11,85

Acetylisomonoamido-benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

Die Acetylverbindung des Isomonoamido-benzenyl-β-amido-α-thionaphtols wurde durch Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. Der Schmelzpunkt derselben lag nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 250 °.

0,1490 gr Substanz gaben 0,3922 CO_2 und 0,0605 H_2O.

Berechnet	Gefunden
$C_{19}H_{14}N_2SO$	—
C 71,70	71,81
H 4,41	4,51

c. Diamido-benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

Das Dinitro-benzenyl-β-amidonaphtyl-α-sulfoxyd wurde zur Reduction mit wenig Eisessig übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Dazu wurde eine Lösung eines kleinen Überschusses von auf fünf Sauerstoffatome berechnetem Zinnchlorür in Eisessig und concentrirter Salzsäure nach und nach gegeben. Die Reduction wurde dann durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Ein Zinndoppelsalz des Chlorhydrates der neuen Base schied sich schon in der Wärme zum grössten Teil wieder aus. Nach dem Erkalten wurde dasselbe abfiltrirt, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das zinnfreie Filtrat vom Schwefelzinn wurde im Vacuum eingeengt und dann mit Sodalösung neutralisirt.

Die Base wurde dadurch als ein grün gefärbter Niederschlag gefällt. Durch Lösen in Alkohol wurde dieselbe krystallinisch erhalten; sie schmolz bei 245°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist dieselbe löslich; auf Zusatz von Schwefelsäure zu ihrer Lösung in verdünnter Salzsäure fällt ein schwer lösliches Sulfat aus. Die Analysen ergaben, dass die neue Base die empirische Zusammensetzung eines Diamido-benzenyl-amidothionaphtols $C_{17}H_9NS(NH_2)_2$ hatte.

1) 0,1402 gr Substanz gaben 0,3586 CO_2 und 0,0644 H_2O.
2) 0,1683 gr Substanz gaben 0,4649 CO_2 und 0,0684 H_2O.

Berechnet	Gefunden	
$C_{17}H_{13}N_3S$	1.	2.
C 70,10	69,77	69,93
H 4,46	5,10	4,52

Diacetyldiamido-benzenyl-amidothionaphtol.

Die Acetylverbindung des Diamido-benzenyl-amidothionaphtols wurde durch Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid dargestellt. Sie stellt nach dem Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser ein dunkel gefärbtes Pulver dar, welches bei 300° noch nicht schmolz.

0,1848 gr Substanz gaben 0,4562 CO_2 und 0,0761 H_2O.

Berechnet	Gefunden
$C_{21}H_{17}N_3SO_2$	
C 67,20	67,31
H 4,53	4,57

Schluss.

Zum Schlusse halte ich es für zweckmässig, die gefundenen Resultate noch einmal in übersichtlicher Weise zusammenzustellen.

Durch Einwirkung von Schwefel wurden erhalten:

I. Aus Benzylverbindungen von primären aromatischen Basen:
   1) aus Benzylanilin Benzenyl-amidothiophenol.

2) aus Benzyl-p-toluidin Benzenyl-p-m-amidothiokresol.

3) aus Benzyl-m-xylidin Benzenyl-m-p-m-amidothioxylenol (?).

4) aus Benzyl-β-naphtylamin Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

II. Aus Benzalverbindungen von primären aromatischen Basen:

1) aus Benzalanilin Benzenyl-amidothiophenol.

2) aus Benzal-p-toluidin Benzenyl-p-m-amidothiokresol.

3) aus Benzal-m-xylidin Benzenyl-m-p-m-amidothioxylenol (?).

4) aus Benzal-β-naphtylamin Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

Bei Einwirkung von Salpetersäure wurden erhalten:

I. Aus Benzenyl-amidothiophenol Dinitro-benzenyl-amidothiophenol.

II. Aus Benzenyl-β-amido-α-thionaphtol:

1) Mononitro-benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

2) Mononitrobenzenyl-β-amidonaphtyl-α-sulfoxyd.

3) Dinitro-benzenyl-β-amidonaphtyl-α-sulfoxyd.

Durch Reduction der Nitroverbindungen mit Wasserstoff wurden erhalten:

I. Aus Dinitro-benzenyl-amidothiophenol:

1) α-Diamido-benzenyl-amidothiophenol.

2) β-Diamido-benzenyl-amidothiophenol.

II. Aus Mononitro-benzenyl-β-amido-α-thionaphtol Monoamido-benzenyl-β-amidothionaphtol.

III. Aus Mononitro-benzenyl-β-amidonaphtyl-α-sulfoxyd Isomonoamidobenzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

IV. Aus Dinitro-benzenyl-β-amidonaphtyl-α-sulfoxyd Diamido-benzenyl-β-amido-α-thionaphtol.

Vorstehende Experimentaluntersuchung wurde im Sommersemester 1889 und Wintersemester 1889/90 im chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Aug. Kekulé, Prof. Dr. R. Anschütz, auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, sowie Prof. Dr. H. Klinger, für die mannigfache Anregung und Unterstützung meiner Studien meinen herzlichsten Dank auszusprechen.